

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-73188

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月9日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A

7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全11頁)

⑮ 発明の名称 コンパクトディスクおよびコンパクトディスクーROM対応の追記型光ディスク

⑯ 特 願 平2-186856

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

⑱ 発 明 者 宮 崎 修 次 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 坂 本 希 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 佐 藤 威 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

最終頁に続く

## 明 細 書

## 一般式[1]

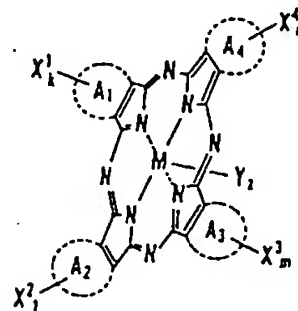
## 1. 発明の名称

コンパクトディスクおよびコンパクトディスクーROM対応の追記型光ディスク

## 2. 特許請求の範囲

1. 透明基板/記録膜/反射膜からなり、コンパクトディスクフォーマット信号の記録を行う追記型光ディスクにおいて、その記録膜が770～810nmの波長範囲での反射率が20%以上である化合物(a)、および吸収係数が770～810nmの波長範囲で $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上である化合物(b)、であることを特徴とするコンパクトディスクおよびコンパクトディスクーROM対応の追記型光ディスク。

2. 記録膜が下記一般式[1]で示されるフタロシアニン系色素から選ばれることを特徴とする請求項1記載のコンパクトディスクおよびコンパクトディスクーROM対応の追記型光ディスク。



〔式中、環A<sub>1</sub>～A<sub>4</sub>はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環またはキノキサリン環を表す。

Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。

置換基X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環残基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸

基、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-COOR^1$ 、

$\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N-R^1 \end{array}$ 、 $-SO_2\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -N-R^1 \end{array}$ 、 $-SO_2R^1$ 、

$-SO_2R^1$ 、 $-CON\begin{array}{c} R^{11} \\ | \\ R^{11} \end{array}$ 、

$-CH_2NHCOCH_2NR^{11}$ 、 $-NHCOR^{11}$ 、 $-N=NR^{11}$ 、 $-N=CHR^{11}$ を表す。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は、互に同一であっても異なっているもよく、水素原子、置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、置換基を有しているもよいシル基、置換基を有しているもよいシクロアルキル基またはポリエーテル基を表し、または $R^1$ と $R^2$ とで、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とで、あるいは $R^{13}$ と $R^{14}$ とで、4～7員環を形成しているもよく、これらの4～7員環はさらに窒素原子などのヘテロ原子を含む複素環であってもよい。

てもよく、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ独立に0～6の整数であり、それぞれ置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ の個数を表す。

$Z$ は、0～2の整数であり、置換基 $Y$ の個数を表す。]

3. 記録膜が(a)および(b)を混合してなる膜であることを特徴とする請求項1記載のコンパクトディスクおよびコンパクトディスク-ROM対応の追記型光ディスク。

4. 記録膜が(a)の薄膜および(b)の薄膜にて積層されていることを特徴とするコンパクトディスクおよびコンパクトディスク-ROM対応の追記型光ディスク。

### 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、レーザー光による情報の記録、再生

$Y$ は、置換基を有してもよいアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、

$-SeR^{11}$ 、 $-TeR^{11}$ 、 $-OSi\begin{array}{c} R^{11} \\ | \\ R^{11} \end{array}$ 、 $-OGe\begin{array}{c} R^{11} \\ | \\ R^{11} \end{array}$ 、 $-OP\begin{array}{c} R^{11} \\ | \\ R^{11} \end{array}$ または $-O\begin{array}{c} O \\ || \\ P-R^{11} \\ | \\ R^{11} \end{array}$ を表す。

す。

$R^{11}$ は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、あるいはポリエーテル基を表す。

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、互に同一であっても異なっているもよく置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリエーロキシ基、ポリエーテル基、水酸基または水素原子を表す。

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、互に同一であっても異なってい

を行う光ディスクに関する。

さらに詳しくはコンパクトディスク(CD)あるいはコンパクトディスク-ROM(CD-ROM)対応の追記型光ディスクに関する。

(従来の技術)

集光レーザー光による情報記録媒体の中で、オーディオ等の音楽再生用としてCD、コンピュータ用ROMとしてCD-ROMが広く普及している。

このようなCDおよびCD-ROMは、通常ポリカーボネート等の透明基板表面にCDフォーマット信号を有するビット列を射出成形時に形成し、その上からアルミニウムまたは金等を蒸着あるいはスパッタリングにより反射膜として設け、さらに保護層をコートして作成する。

このようにして作成した光ディスクの基板の裏面から再生レーザー光(780nm半導体レーザー光)を照射して、ビットの凹凸による反射率の変化から各信号を読み取り、情報を再生するものである。

しかし、このようなCD、CD-ROMは再生

専用であり情報の記録ができないため、追記型光ディスクあるいは書換え可能な光磁気ディスク等のような編集機能がないという不都合さがあった。

一方、編集機能を有する追記型光ディスクあるいは光磁気ディスクとしては、Te等カルコケナイト系化合物、希土類金属化合物もしくはシアニン、ナフトロシアニン等の有機色素等を記録膜としたものが実用化されている。

しかしながら、これらの光ディスクは、基板面からの反射率が30～40%であり、現在のCDの国際規格であるレッドブックに記載されている基板面からの反射率が70%以上には到達しておらず、現状のままCDあるいはCD-ROMの再生装置により信号の再生を行うことはできないという問題点がある。

このような問題点を解決するために、シアニン等の記録膜の上に金等の反射膜を設けて、基板面反射率で70%以上を確保して780nmでCDフォーマットあるいはCD-ROMフォーマット信号を記録し、CDまたはCD-ROMの再生装

置で情報を読み出す光ディスクおよび方法が提案されている。

このようなCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスクの記録膜材料としては、CDまたはCD-ROMドライブ装置のピックアップのレーザー波長に対して吸収と反射が微妙な割合で必要になるが、レッドブックに規定されたピックアップのレーザー波長の使用可能な範囲が770～810nmと非常に広いため、この範囲で安定した光学特性（吸光度、反射率）を得ることは困難であり、現在実用化されているCD対応の光ディスクにおいても、770nmでは反射率が70%を下回っていたり、また810nmでは十分な記録感度がなかったりしており、正確にはレッドブックの規格を満足していないのが現状である。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、従来の追記機能、編集機能を有するCDあるいはCD-ROMの持つ欠点を解決し、記録膜の構成を、吸収を得るのための成分と反射率を得るための成分との複合により行うことによ

り、770～810nmの波長範囲で安定した光学特性を実現し、この波長範囲で完全に記録再生が可能なレッドブックに準拠した光ディスクを提供するものである。

（発明の構成）

（課題を解決する手段）

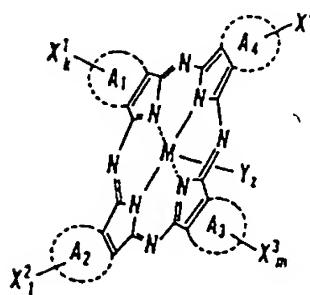
上記のような770～810nmの波長範囲で安定した光学特性を示し、記録再生が可能なCDまたはCD-ROM対応の光ディスクは以下のうにして実現される。

まず第一の発明は透明基板／記録膜／反射膜からなり、CDフォーマット信号の記録を行う追記型光ディスクにおいて、その記録膜が770～810nmの波長範囲での反射率が20%以上である化合物（a）、および吸収係数が770～810nmの波長範囲で $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上である化合物（b）、であることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

次に第二の発明は上記光ディスクにおいて、記録膜が下記一般式〔1〕で示されるフタロシアニ

ン系色素から選ばれることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

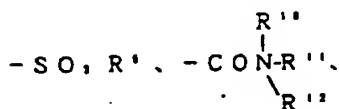
一般式〔1〕



〔式中、環A<sub>1</sub>～A<sub>4</sub>はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環またはキノキサリン環を表す。

Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。

置換基 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環残基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、 $-OR^1$ 、 $-SR^2$ 、 $-COOR^1$ 、



$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ および $R^{16}$ は、互に同一であっても異なっているてもよく、水系原子、置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいアリール基、置換基を有しているてもよいアシル基、置換基を有しているてもよいシクロアルキル基またはポリエーテル基を表し、または $R^1$ と $R^2$ とで、 $R$

てもよいアルコキシ基、置換基を有しているてもよいアリールオキシ基、ポリエーテル基、水酸基または水系原子を表す。

$R^{11}, R^{12}$ は、互に同一であっても異なっているてもよく、置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいシクロアルキル基、または置換基を有しているてもよいアリール基を表す。 $k, l, m, n$ は、それぞれ独立に0~6の整数であり、それぞれ置換基 $X^1, X^2, X^3, X^4$ の個数を表す。

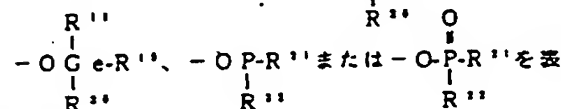
$Z$ は、0~2の整数であり、置換基 $Y$ の個数を表す。]

次に第三の発明は上記光ディスクにおいて、記録膜が(a)および(b)の混合してなる膜であることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

次に第四の発明は上記光ディスクにおいて、記録膜が(a)の薄膜および(b)の薄膜にて積層されていることを特徴とするCDおよびCD-ROM対応の追記型光ディスク。

$^{16}$ と $R^{11}$ とで、あるいは $R^{11}$ と $R^{12}$ とで、4~7員環を形成していてもよく、これらの4~7員環はさらに窒素原子などのヘテロ原子を含む複素環であってもよい。

$Y$ は、置換基を有しているてもよいアルキル基、水系原子、ハロゲン原子、水酸基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、



$R^{11}$ は、置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいアリール基、置換基を有しているてもよいシクロアルキル基、あるいはポリエーテル基を表す。

$R^{11}, R^{12}$ および $R^{13}$ は、互に同一であっても異なっているてもよく置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいシクロアルキル基、置換基を有しているてもよいアリール基、置換基を有しているてもよい

本発明の記録膜に用いられる記録膜としては770~810nmの波長範囲に比較的高い反射率を有する成分と、吸収を有する成分との組合せたものでよく、具体的にはシアニン色素、クロコニック色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、テトラヒドロコリン色素、ナフトコリン色素、ナフトキノン色素、アントラキノン色素、ジチオール金属錯体等の使用も可能であるが、化学的、物理的に安定であり近赤外領域に光学感度を有しているという面からフタロシアニン色素、ナフトロシアニン色素または含窒素フタロシアニン同構体、含窒素ナフトロシアニン同構体の中から選ばれた成分により構成されたものが最適である。

フタロシアニン色素、ナフトロシアニン色素または含窒素フタロシアニン同構体、含窒素ナフトロシアニン同構体には置換基を有しているてもよいアルキル基、置換基を有しているてもよいアリール基、置換基を有しているてもよい芳香族複素環残基、置換基を有しているてもよいアルコキシ基、置換基を有しているてもよいアルキルチオ基、置換基を有しているてもよいアリール

キシ基、置換基を有してもよいアリールチオ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいアゾ基、置換基を有してもよいスルホン酸アミド基、置換基を有してもよいカルボン酸アミド基等の有機置換基が導入されていてもよい。また中心元素としてはフタロシアニンとキレートを形成する金属があげられる。

具体的にはH、Na、Li、Cu、Fe、Co、Ni、Zn、Mn、Pb、Si、Ge、Sn、Mg、Al、Ga、In、Ti=O、V=O等である。

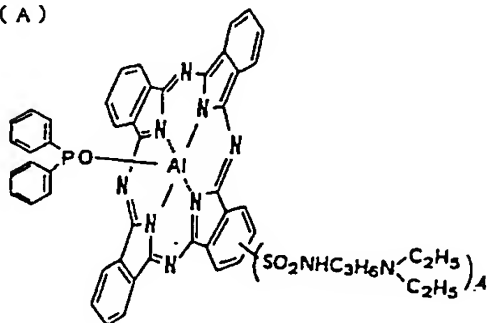
また、Al、Ga、In、Si、GeまたはSnなどの場合には、軸方向置換基として置換基を有してもよいシロキシ基（例えば、トリメチルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、ジメチルtert-ブチルシロキシ基等）、置換基を有してもよいゲルモキシ基（例えばトリメチルゲルモキシ基、トリエトキシゲルモキシ基等）、あるいは置換基を有してもよいホスフィノキシ基（例えば、ジメチルホスフィノキシ基、ジフェニルホスフィノキシ

基等）、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基等の有機置換基を導入することができる。

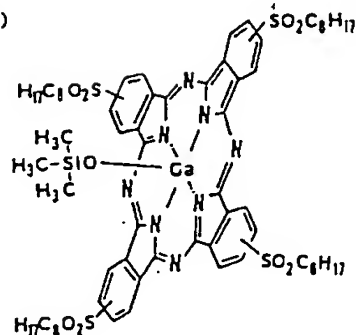
記録膜が770～810nmの波長範囲での反射率が20%以上である化合物(a)、の代表例としては、次に示す化合物(A)～(E)をあげることができる。

(以下余白)

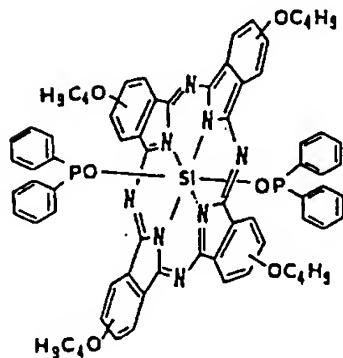
(A)



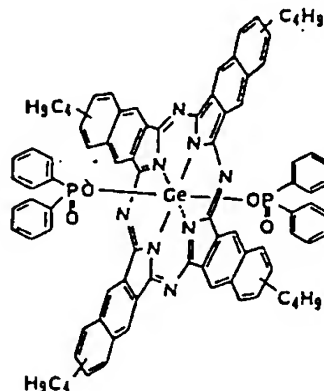
(C)



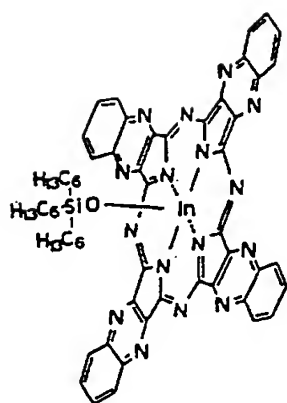
(B)



(D)



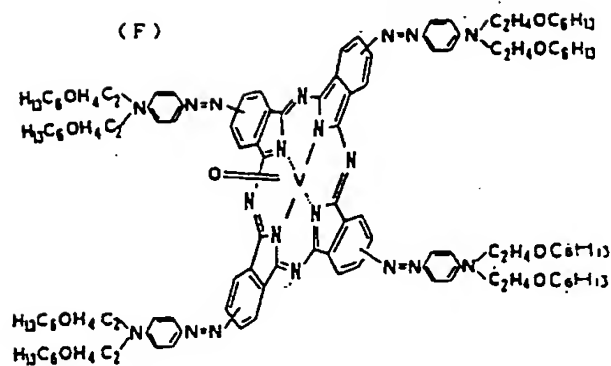
(E)



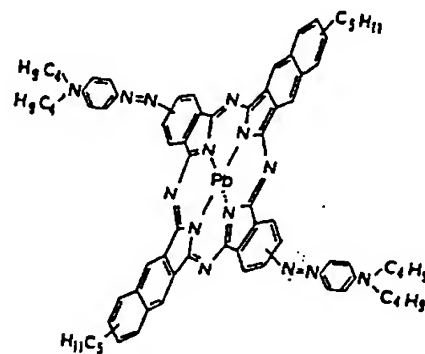
吸収係数が770～810nmの波長範囲で $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上である化合物(b)、の代表例としては、次に示す化合物(F)～(J)をあげることができる。

(以下余白)

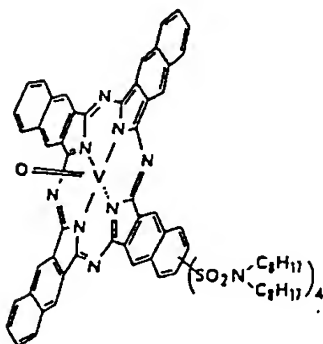
(F)



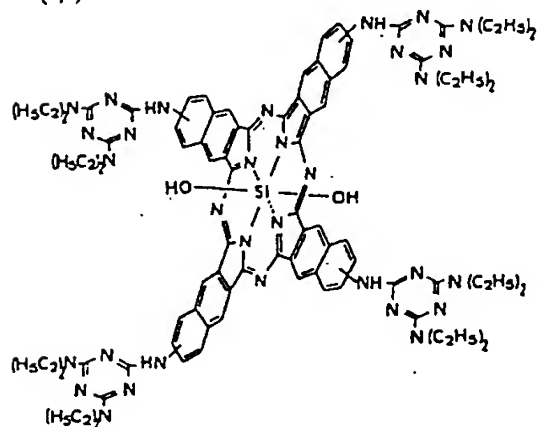
(G)



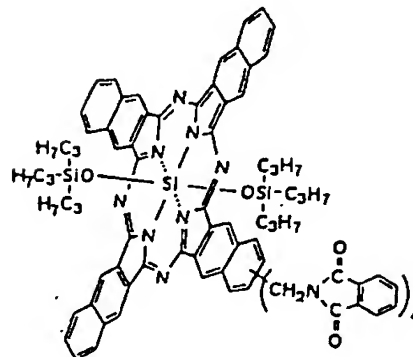
(H)



(I)



(J)



記録膜が770～810nmの波長範囲での反射率が20%以上である化合物(a)、および吸収係数が770～810nmの波長範囲で $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 以上である化合物(b)、との混合比率(化合物(b)/化合物(a))は0.01～0.5が好ましく、さらに好ましくは、0.05～0.2である。

また、化合物(a)および化合物(b)を積層する場合には、基板に対する積層順序は特に限定はなく、どちらが下層でも上層でもよいが、基板



## 実施例 1

深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート樹脂基板上に、化合物(A)および化合物(F)で示されるフタロシアニン化合物の20:1の混合物を、エトキシエタノールにて20重量%溶液にし、スピンコーターを用いて膜厚1200Åに成膜した。

次に、このようにして得た塗布膜の上に金を膜厚800Åで真空蒸着により成膜した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第1図に示すように770~810nmの波長範囲で、対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

の波長範囲で対A1の反射率で82%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

記録されたビット列は、長さ0.9~3.3μm、間隔0.9~3.3μmであった。

次に、この信号を市販のCDプレーヤーにより、線速1.3m/sec、再生出力0.5mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、CDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

## 実施例 3

深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート樹脂基板上に化合物(C)で示されるフタロシアニン化合物と化合物(H)で示されるナフタロシアニン化合物の10:1混合物をエトキシエタノールにて20重量%溶液にし、スピンコーターを用いて膜厚130

記録されたビット列は、長さ0.9~3.3μm、間隔0.9~3.3μmであった。

次に、この信号を市販のCDプレーヤーにより、線速1.3m/sec、再生出力0.5mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、CDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

## 実施例 2

深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート樹脂基板上に、化合物(B)および化合物(G)で示されるフタロシアニン化合物の10:1混合物を、エトキシエタノールにて20重量%溶液にし、スピンコーターを用いて膜厚1100Åに成膜した。

次に、このようにして得た塗布膜の上に金を膜厚800Åで真空蒸着により成膜した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第2図に示すように770~810nm

0Åに成膜した。

次に、このようにして得た塗布膜の上に金を膜厚800Åで真空蒸着により成膜した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第3図に示すように770~810nmの波長範囲で対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

記録されたビット列は、長さ0.9~3.3μm、間隔0.9~3.3μmであった。

次に、この信号を市販CDプレーヤーにより、線速1.3m/sec、再生出力0.5mWで再生を行ったところ、得られた信号は良好であり、CDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

## 実施例 4



深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート樹脂基板上に化合物(D)で示されるフタロシアニン化合物と化合物(I)で示されるナフタロシアニン化合物の10:2混合物をエトキシエタノールにて20重量%溶液にし、スピンコーターを用いて膜厚1200Åに成膜した。

次に、このようにして得た塗布膜の上に金を膜厚800Åで真空蒸着により成膜した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第4図に示すように770~810nmの波長範囲で対A1の反射率で78%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

このようにして作成した光ディスクの反射スペクトルは第5図に示すように770~810nmの波長範囲で対A1の反射率で85%以上ありCDの規格を十分満足している。

また、この光ディスクを用い、波長780nmの半導体レーザーを使用して、線速1.3m/secで9mWの記録パワーでEMF-CDフォーマット信号を記録したところ記録が可能であった。

記録されたビット列は、長さ0.9~3.3μm、間隔0.9~3.3μmであった。

次に、この信号を市販CDプレーヤーにより、線速1.3m/sec、再生出力0.5mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、CDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

(発明の効果)

本発明の構成により光ディスクを作成することにより、追記機能編集機能を有するCDあるいはCD-ROM対応の追記型光ディスクを提供することができる。

さらに、その記録膜が770~810nmの波

記録されたビット列は、長さ0.9~3.3μm、間隔0.9~3.3μmであった。

次に、この信号を市販CDプレーヤーにより、線速1.3m/sec、再生出力0.5mWで再生を行ったところ得られた信号は良好であり、市販のCDプレーヤーに十分かかるレベルであった。

#### 実施例5

深さ800Å、ピッチ1.6μmのらせん状案内溝を有する厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート樹脂基板上に化合物(J)に示されるナフタロシアニン化合物をシクロヘキセン1.0重量%溶液によりスピンコーターを用いて150Åに成膜した。次いで、化合物(E)で示されるフタロシアニン化合物をエトキシエタノール20重量%溶液によりスピンコーターを用いて膜厚900Åに成膜した。

次に、このようにして得た積層膜の上に金を膜厚800Åで真空蒸着により成膜した。さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を設けて光ディスクを作成した。

長範囲での反射率が20%以上である化合物、および吸収係数が770~810nmの波長範囲で $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 以上である化合物を用いることにより、770~810nmの波長範囲で安定した光学特性が得られ、レッドブック、オレンジブックの規格に完全に準拠した光ディスクが得られる。

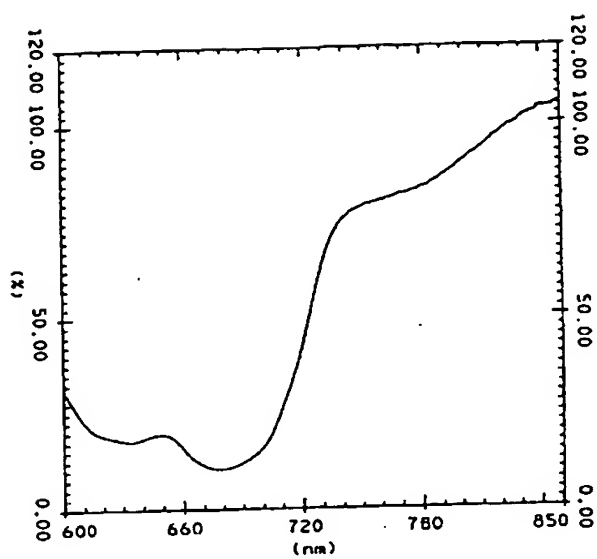
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図~第5図は、アルミニウムを対照とした、分光反射曲線図である。

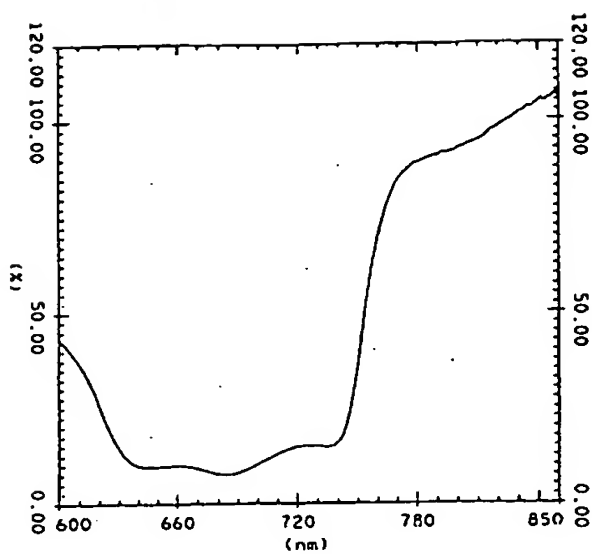
特許出願人

東洋インキ製造株式会社

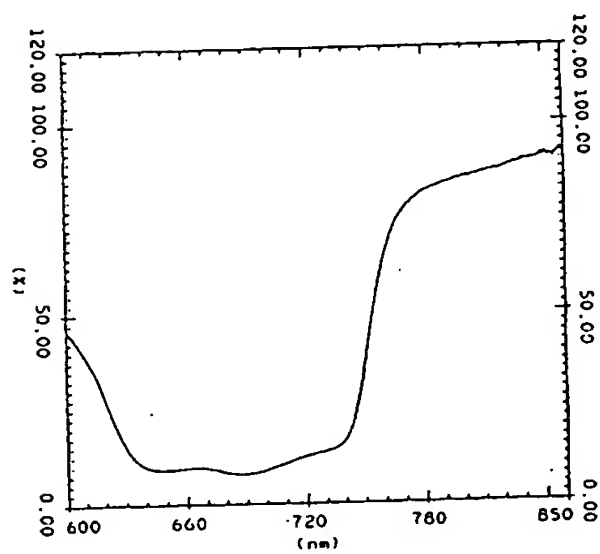
第 2 図



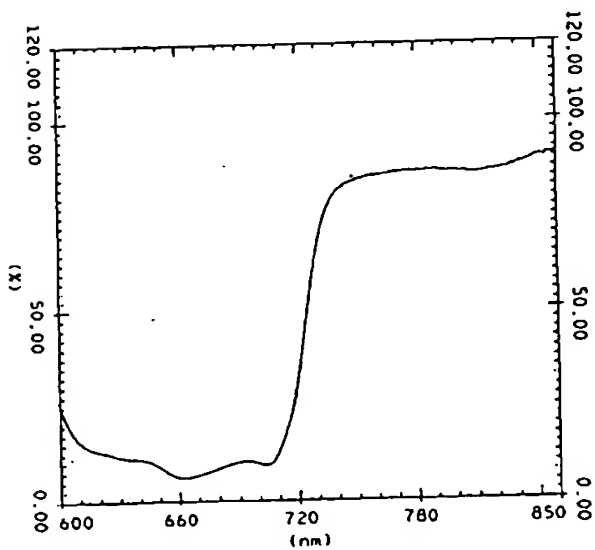
第 1 図



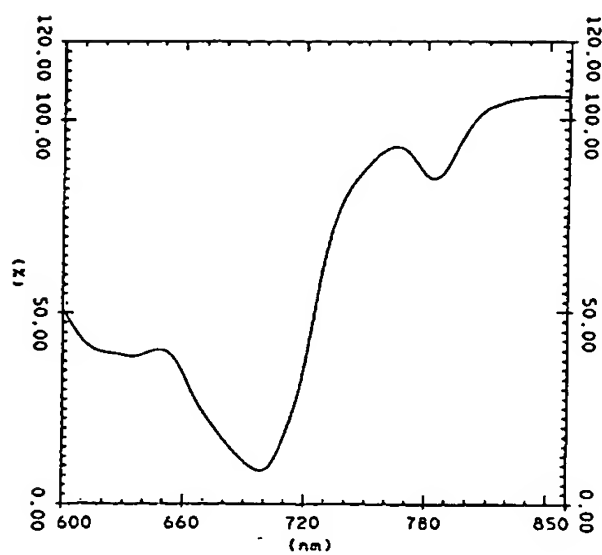
第 4 図



第 3 図



第 5 図



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 安 藤

宗 徳

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号 東洋インキ製造株式会社内